

**HYDROPHILIC PHOTOCATALYTIC MEMBER**

Patent Number: JP2000239047  
Publication date: 2000-09-05  
Inventor(s): TANAKA KEISUKE; MORI KENJI; OGINO ETSUO; DOSHITA KAZUHIRO  
Applicant(s): NIPPON SHEET GLASS CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP2000239047  
Application Number: JP19990344611 19991203  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C03C17/34; B01J21/06; B01J35/02; B32B9/00  
EC Classification:  
Equivalents:

**Abstract**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a member capable of sufficiently manifesting not only hydrophilic actions but also photocatalytic actions such as antimicrobial actions and antifouling actions.  
**SOLUTION:** This member is obtained by forming a titanium oxide (TiO<sub>2</sub>) layer 2 on the surface of a glass plate 1 as a substrate and forming a silicon oxide (SiO<sub>2</sub>) film 3 as an overcoating layer on the surface of the titanium oxide (TiO<sub>2</sub>) layer 2. A soda-lime glass consisting essentially of SiO<sub>2</sub> is used as the glass plate 1 and the titanium oxide (TiO<sub>2</sub>) layer 2 is formed by, e.g. a sputtering method. The thickness thereof is  $\geq 200$  nm, more preferably  $\geq 500$  nm and crystal faces (101), (112) and (211) are oriented nearly parallel to the substrate surface.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-239047

(P2000-239047A)

(43) 公開日 平成12年9月5日 (2000.9.5)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 3 C 17/34		C 0 3 C 17/34	Z
B 0 1 J 21/06		B 0 1 J 21/06	M
	35/02		J
B 3 2 B 9/00		B 3 2 B 9/00	A
// A 0 1 N 59/16		A 0 1 N 59/16	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-344611

(22) 出願日 平成11年12月3日 (1999.12.3)

(31) 優先権主張番号 特願平10-344707

(32) 優先日 平成10年12月3日 (1998.12.3)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004008

日本板硝子株式会社

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

(72) 発明者 田中 啓介

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

日本板硝子株式会社内

(72) 発明者 森 健次

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

日本板硝子株式会社内

(74) 代理人 100085257

弁理士 小山 有 (外1名)

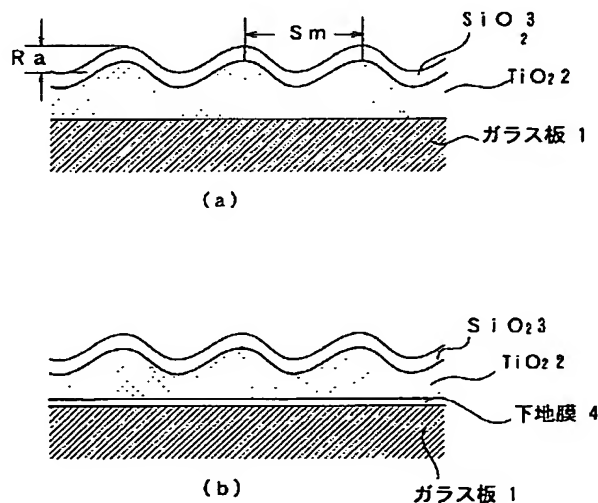
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 親水性光触媒部材

(57) 【要約】

【課題】 親水作用のみならず、抗菌作用及び防汚作用等の光触媒作用も十分に発揮する部材を提供する。

【解決手段】 基材としてのガラス板1の表面に酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) 層2を形成し、この酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) 層2の表面にオーバーコート層として酸化珪素 ( $\text{SiO}_2$ ) 膜3を形成している。ガラス板1としては  $\text{SiO}_2$  を主成分としたソーダライムガラスとし、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) 層2は例えばスパッタ法にて形成され、その厚みは200nm以上より好ましくは500nm以上で、結晶面 (101), (112) 及び (211) が基材表面に対してほぼ平行に配向している。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材表面に直接若しくはアルカリ遮断用の下地膜を介して光触媒としての酸化チタン層が形成され、この酸化チタン層の表面にオーバーコート層が形成された親水性光触媒部材であって、前記酸化チタン層はアナターゼ型の結晶構造を有し、結晶面 (101), (112) 及び (211) が基材表面に対してほぼ平行に配向されていることを特徴とする親水性光触媒部材。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の親水性光触媒部材において、結晶面 (200) が基材表面に対してほぼ平行に配向されていることを特徴とする親水性光触媒部材。

【請求項 3】 基材表面に直接若しくはアルカリ遮断用の下地膜を介して光触媒としての酸化チタン層が形成され、この酸化チタン層の表面にオーバーコート層が形成された親水性光触媒部材であって、前記酸化チタン層の厚みは 200 nm 以上で且つ酸化チタンの結晶子サイズが 10 nm 以上 50 nm 以下であることを特徴とする親水性光触媒部材。

【請求項 4】 請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載の親水性光触媒部材において、前記酸化チタン層またはオーバーコート層の表面平均粗さ (Ra) を 0.5 ~ 2.5 nm としたことを特徴とする親水性光触媒部材。

【請求項 5】 請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかに記載の親水性光触媒部材において、前記オーバーコート層は、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化セリウム及び酸化チタンと他の酸化物との混合物から選択される少なくとも 1 種からなることを特徴とする親水性光触媒部材。

【請求項 6】 請求項 1 乃至請求項 5 のいずれかに記載の親水性光触媒部材において、前記オーバーコート層の厚みは 0.1 ~ 50 nm であることを特徴とする親水性光触媒部材。

【請求項 7】 請求項 1 乃至請求項 6 のいずれかに記載の親水性光触媒部材において、前記オーバーコート層は、酸化珪素を 80 wt % 以上含むことを特徴とする親水性光触媒部材。

【請求項 8】 請求項 1 乃至請求項 7 のいずれかに記載の親水性光触媒部材において、この親水性部材は基材表面、基材と酸化チタン層の間または下地膜と酸化チタン層の間に金属薄膜を形成したミラーであることを特徴とする親水性光触媒部材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は光触媒による親水作用、抗菌作用及び防汚作用を発揮する親水性光触媒部材に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) に紫外線を照射すると、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) の光触媒作用によって、親水作用、抗菌作用及び防汚作用が発揮されることが従来

から知られている。

【0003】 斯かる酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) をガラスやセラミックス等の基材に応用した先行技術として、特開平 9-57912 号公報、特開平 10-36144 号公報、特開平 10-57817 号公報及び特開平 10-231146 号公報に開示されるものがある。これら先行技術に開示される基本構成は、ガラス基板の表面に、直接或いはアルカリ遮断用の下地膜を介して光触媒としての酸化チタン層が形成され、この酸化チタン層の表面に酸化珪素 ( $\text{SiO}_2$ ) 膜を形成したものである。

【0004】 上述した先行技術は酸化珪素 ( $\text{SiO}_2$ ) 膜を多孔質としたり、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) 膜やガラス基板に微細な凹凸を設けることで、光触媒作用を高める工夫をしている。

【0005】 表面に微細な凹凸を形成することで表面積が増すので、Wenzel の式から親水性の表面は益々親水性となることは知られている。しかしながら、表面に微細な凹凸を形成しても抗菌作用及び防汚作用については必ずしも顕著な向上はみられない。

【0006】 そこで、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) の結晶面の配向に着目した提案が、特開平 10-152396 号公報になされている。この先行技術は、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) の結晶面のうち、(001), (211), (101) 及び (110) から選択された結晶面が、結晶方向と垂直方向に配向させることで、光触媒の抗菌作用、防汚作用、有機物の分解作用、親水作用の全てを向上させるというものである。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 光触媒作用は結晶構造がルチル型のものよりアナターゼ型の酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) の方が強いことは事実であり、したがって、結晶面の配向によって光触媒作用が影響を受けることは予想されることである。しかしながら、上述した先行技術に記載されるように、(001), (211), (101) 及び (110) から選択された結晶面を結晶方向と垂直方向に配向した場合には、若干の光触媒作用の改善は認められるものの、十分とは言えない。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するため請求項 1 に係る親水性光触媒部材は、基材表面に直接若しくはアルカリ遮断用の下地膜を介して光触媒としての酸化チタン層が形成され、この酸化チタン層の表面にオーバーコート層が形成された親水性光触媒部材であって、前記酸化チタン層はアナターゼ型の結晶構造を有し、結晶面 (101), (112) 及び (211) が基材表面に対してほぼ平行に配向された構成になっている。ここで、結晶面 (101), (112) 及び (211) が基材表面に対してほぼ平行に配向されたとは、X 線回折によるピークを捉えることができることを意味する。

【0009】 また、請求項 2 に係る親水性光触媒部材

は、上記の結晶面の他に更に結晶面(200)についても同様に配向された構成にした。

【0010】また請求項3に係る親水性光触媒部材は、基材表面に直接若しくはアルカリ遮断用の下地膜を介して光触媒としての酸化チタン層が形成され、この酸化チタン層の表面にオーバーコート層が形成された親水性光触媒部材であって、前記酸化チタン層の厚みを200nm以上とし、且つ酸化チタンの結晶子サイズを10nm以上50nm以下とした。

【0011】光触媒作用の向上を図るには、酸化チタン層はアナターゼ型の結晶構造をとることが好ましく、特に、結晶面(101)、(112)及び(211)が基材表面に対してほぼ平行に配向されることで、光触媒作用が十分に発揮される。酸化チタン層の厚みを200nm以上とすることで、結晶面(101)、(112)及び(211)の配向が顕著になる。さらに、結晶面(200)も基材表面に対してほぼ平行に配向されることが好ましい。酸化チタン層のさらに好ましい厚みは500nm以上である。一方、酸化チタン層の厚みを200nm以上としても、酸化チタン層を形成する際の基材温度を約230℃以下とした場合には、上記の結晶面配向は得られない。これは、基材温度を約230℃以下とした場合には酸化チタンの結晶の成長が十分ではなく、結晶子サイズが10nm未満になってしまい、その結果上記の結晶面の配向がなされないと考えられる。

【0012】また、親水性を向上させるには、部材の最表面の表面平均粗さ(Ra)を0.5~25nmとすることが好ましい。即ち、表面に微細な凹凸を形成することで表面積がr倍になった場合には、平滑表面の時の水との接触角を $\theta$ 、凹凸を形成した時の水との接触角を $\theta'$ とすると、Wenzelの式から、 $\cos \theta' = r \cos \theta$  ( $90^\circ > \theta > \theta'$ ) が成り立つ。例えば、平滑表面の時の水に対する接触角が $30^\circ$ の部材の表面に、凹凸を形成して表面積を1.1倍にすると、上式から、 $\cos \theta' = 1.1 \cos 30^\circ = 0.935$ となり、これから $\theta' = 17.7^\circ$ となる。同様にして、表面積を1.15倍にすると、 $\theta'$ は $5.2^\circ$ になる。尚、 $\theta$ が $90^\circ$ 以上の場合、つまり表面が疎水性(撥水性)の場合には、表面積が大きくなると、 $\theta'$ も大きくなる。即ち、表面に微細な凹凸を形成することで、親水性表面は益々親水性になり、疎水性表面は益々疎水性になる。

【0013】部材の最表面を上記の表面平均粗さにするには、酸化チタン層の表面平均粗さ(Ra)を0.5~25nmとしてもよい。この場合には酸化チタン層の凹凸がオーバーコート層にそのまま転写され、結局、部材最表面の表面平均粗さ(Ra)が0.5~25nmとなる。前記の表面平均粗さ(Ra)が0.5nmより小さくても25nmより大きくても、親水性の長期安定性が低く好ましくない。また、凹凸の平均間隔(Sm)は4

~300nmが好ましい。4nmより小さくても300nmより大きくても親水性能の長期安定性が低く好ましくない。凹凸の平均間隔(Sm)のさらに好ましい範囲は5~150nmである。この範囲で親水性能の長期安定性がさらに良好である。ここで、表面平均粗さ(Ra)、凹凸の平均間隔(Sm)は、JIS B 0601(1994)記載の方法により定義され、電子顕微鏡(例えば、株式会社日立製作所製H-600)を用いて観察、測定した断面曲線から計算できる。

【0014】本発明において、前記光触媒膜上のオーバーコート層は、光が照射されていない時の親水性に不可欠である。前記オーバーコート層は、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム及び酸化セリウムより選ばれる少なくとも一種の金属酸化物(ただし酸化チタン一種のみは除く)であり、好ましくは酸化珪素を80wt%以上含む薄膜である。

【0015】前記オーバーコート層は公知の方法で形成できる。例えば、ゾルゲル法(例えば山本雄二、神谷寛一、作花清夫、窯業協会誌、90、328~333(1982))、液相析出法(例えば特公平1-59210号、特公平4-13301号)、真空成膜法(真空蒸着、スパッタ)、焼き付け法、スプレーコート(例えば、特開昭53-124523号、特開昭56-96749号)、CVD法(例えば、特開昭55-90441号、特開昭1-201046号、特開平5-208849号)などが例示である。

【0016】前記オーバーコート層の平均厚みは、0.1~50nmが好ましい。この平均厚みが0.1nmより小さいと親水性向上効果が顕著でなく、50nmより大きいと、酸化チタン層表面の凹凸が埋まる傾向があり、また紫外線照射による親水性の向上効果が認められ難くなるので好ましくない。

【0017】前記オーバーコート層は多孔質体であることが好ましい。前記オーバーコート層が多孔質、特に細孔容積が1~50%の多孔質であると、表面での水分の保持能力が大きくなり、親水性が更に向上し好ましい。

【0018】多孔質オーバーコート層は、様々な方法で形成される。例えば、ゾルゲル法を用いて形成できる。オーバーコート形成用コーティング液中に、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルアルコールからなる群から選ばれた少なくとも一種の有機高分子化合物を添加し、これらを溶解させて得られた液を、前記光触媒形成済み基材上に塗布・乾燥して、さらに350~650℃で5分間~2時間加熱し、添加した有機高分子化合物を分解することで得られる。

【0019】尚、本発明に係る親水性光触媒部材としては、例えば、ミラーや自動車用窓ガラス等に応用することができる。

【0020】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を添付

図面に基づいて説明する。ここで、図1(a)及び(b)はそれぞれ本発明に係る親水性光触媒部材の拡大断面図、図2は酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )の結晶面を説明した図である。

【0021】(a)に示す実施例にあっては、親水性光触媒部材は基材としてのガラス板1の表面に酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )層2を形成し、この酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )層2の表面にオーバーコート層として酸化珪素( $\text{SiO}_2$ )膜3を形成している。(b)に示す実施例にあっては、ガラス板1と酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )層2の間に、ガラス板1からNaなどのアルカリが浸出するのを防止する下地膜4を介在させている。

【0022】ガラス板1としては $\text{SiO}_2$ を主成分としたソーダライムガラスとし、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )層2は、例えば、ゾルゲル法、液相析出法、真空成膜法、焼き付け法、スプレーコート法、CVD法、スパッタリング法など従来から公知の方法により形成され、その厚みは200nm以上とされ、表面の表面平均粗さ( $R_a$ )は0.5~2.5nmになっている。また、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )層2はアナターゼ型の結晶構造となっている。

【0023】一方、酸化珪素( $\text{SiO}_2$ )膜3はスパッタリングにて形成され、その厚みは0.1~100nmとされている。そして、酸化珪素( $\text{SiO}_2$ )膜3は前記酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )層2の上に形成されるので、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )層2の凹凸がそのまま転写され、酸化珪素( $\text{SiO}_2$ )膜3の表面の表面平均粗さ( $R_a$ )も0.5~2.5nmになっている。また、凹凸の平均間隔( $S_m$ )については、4~300nmの範囲にするのが適当である。

【0024】酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )は結晶子サイズ10nm以上50nm以下の範囲で、光触媒による親水作用、抗菌作用及び防汚作用が確保される。結晶子サイズが10nmより小さいと、光触媒活性が十分でない。また、結晶子サイズが50nmより大きいと、薄膜の透明性が低下してヘイズ率が高い膜になるので好ましくない。

【0025】ここで、アナターゼ型酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )はその結晶面(101)、(112)、(200)、(211)及び(204)が基板表面に対してほぼ平行に配向されている。各結晶面については図2に示した。

【0026】図3は酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )層を、例えば、DCマグネトロンスパッタ(圧力:3mTorr、温度:350℃)で形成したときの酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )層の厚みと結晶面との関係を示すX線回折グラフ、図4は基板処理温度と酸化チタン(厚み:500nm)の結晶面との関係を示すX線回折グラフ、図5は酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )の膜厚と成膜温度を変えた場合の結晶面との関係を示すX線回折グラフであり、更に以下の(表1)乃至(表4)は図5の実施例と比較例をまとめたもので

ある。

【0027】(実施例1)実施例1に示す防曇物品の作製は、以下の要領で実施した。

〔下地膜の形成〕ガラス板から酸化チタン膜へのアルカリ溶出を防止する目的で、RFマグネトロンスパッタ(ターゲット $\text{SiO}_2$ )により、 $\text{SiO}_2$ の成膜を行った。酸素ガス5sccmおよびアルゴンガス60sccmの混合ガスを用い、ガス圧力3mTorr、ターゲット投入パワー2kWの条件で、インライン式のRFマグネトロンスパッタ装置により、厚さ3mm、10×10cm□のソーダライムガラス上に $\text{SiO}_2$ の下地膜の成膜を行った。基板搬送のパス回数を調整し、膜厚50nmの下地膜( $\text{SiO}_2$ )を形成した。下地膜( $\text{SiO}_2$ )の膜厚は触針式段差計を用いて測定・確認した。

【0028】〔酸化チタン膜の形成〕上記 $\text{SiO}_2$ の下地膜を形成したガラス板上に以下の要領で酸化チタン層を形成した。インライン式のDCマグネトロンスパッタ装置(ターゲット:Ti)により、ガス(酸素)50sccm、ガス圧力3mTorr、ターゲット投入パワー3kWの条件で、且つ真空装置チャンパー内ヒータによりガラス板を約350℃に加熱し、酸化チタンの成膜を行った。基板搬送のパス回数を調整することで、膜厚500nmの酸化チタン膜を成膜した。酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )の膜厚は、触針式段差計を用いて測定・確認した。

【0029】〔オーバーコート層の形成〕上記の下地膜および酸化チタン膜を形成したガラス板上に、以下の要領でオーバーコート層の $\text{SiO}_2$ 膜を形成した。酸素ガス5sccm及びアルゴン60sccmの混合ガスを用い、ガス圧力3mTorr、ターゲット投入パワー2kWの条件で、インライン式のRFマグネトロンスパッタ装置(ターゲット $\text{SiO}_2$ )により、上記で形成した下地膜および酸化チタン膜を形成したガラス板上にオーバーコート層の $\text{SiO}_2$ 膜の成膜を行った。基板搬送のパス回数を調整し、膜厚10nmのオーバーコート層を形成した。オーバーコート層の膜厚は触針式段差計を用いて測定・確認した。これにより、ガラス板/下地膜( $\text{SiO}_2$ ) (50nm)/酸化チタン層( $\text{TiO}_2$ ) (500nm)/オーバーコート層( $\text{SiO}_2$ ) (10nm)からなる親水性光触媒部材を得た。このようにして得られたサンプルをAとする。

【0030】〔光触媒活性の評価〕光触媒活性は、次のトリオレイン分解試験により測定した。70mm□に切出したサンプルの膜面側に、トリオレイン(化学式( $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{O}_2$ ))を2.5mg滴下・塗布し、トリオレイン残留率を比較し、光触媒活性を評価した。上記サンプルに、膜面側よりブラックライトによりサンプル表面上で3mW/cm<sup>2</sup>の強度の紫外線を20時間照射した。紫外線照射後、サンプル重量を測定し、トリオレイン残留率を求め、光触媒活性の指標とした。トリオレイン残留率が小さいほど、光触媒活性が高いといえる。トリオ

レイン残留率 (%) は以下の式により算出した。

$$\text{トリオレイン残留率} = ((z - x) / (y - x)) \times 100$$

ここで、x : サンプルのみの重量 (g)

y : 紫外線照射前のトリオレインを塗布したサンプルの重量 (g)

z : 紫外線照射後のトリオレインを塗布したサンプルの重量 (g)

【0031】【表面粗さおよび凹凸の平均間隔の測定】酸化チタン層の算術平均粗さ (Ra) (nm) および凹凸の平均間隔 (Sm) (nm) は、AFM (原子間力顕微鏡) にて測定した。

【0032】【平均結晶子サイズの算出】酸化チタンの結晶子サイズは以下の方法で算出した。X線回析測定により得られる各配向面に対するピークの積分巾から、Scherrerの式より結晶子サイズを算出した。

Scherrerの式

$$\epsilon = \lambda / (\beta \cdot \cos \theta)$$

$\epsilon$  = 結晶子の大きさ (Å)

$\lambda$  = 測定X線波長 (Å)

$\beta$  = ピークの積分幅 (ラジアン)

$\theta$  = 回析線のブラッグ角 (ラジアン)

【0033】【親水性評価】上記サンプルAを、直接日光が当たらないが間接的に日光で明るく、人が絶えず出入りする室内に放置し続け、その表面が汚れて防曇性が低下する程度を、呼気を吹きかけたときの曇り程度により評価した (呼気テスト)。即ち、表面を清浄にした直後のサンプルは呼気を吹きかけても曇りを生じないが、室内放置により大気中の汚れ成分がサンプル表面に吸着され呼気テストにより曇りようになる。室内放置を始めてから曇りが生じ始めるまでの時間 (防曇維持時間) を防曇維持性の指標とした。この値が大きい程、防曇維持性が高いといえる。これらサンプルの防曇維持性を下記 (表1) に従い評価した。

【0034】

【表1】

防曇維持性 評価	防曇維持時間
◎	曇らないか、若干のむらが出る程度が9日以上続く
○	6日以上9日未満
△	3日以上6日未満
×	3日未満

【0035】更に、室内放置により防曇性が低下した (上記呼気テストで曇りが生じた) サンプルに、キセノンランプ光 (紫外線強度 0.5 mW/cm<sup>2</sup> : トプコン株式会社製紫外線強度計 UVR-2/UD-36 で測定。) を連続して30分間照射し、水滴接触角低下の大きさ (水滴接触角回復量) を防曇回復性の指標とした。尚、0.5 mW/cm<sup>2</sup> の紫外線 (340~395 nm) 照射強度は、冬季、晴天、正午で北緯35°の戸外の太陽光からの直射日光に含まれる紫外線強度の約20%に相当する。この紫外線によって水滴接触角が低下し親水性が回復するならば、そのサンプルは非常に良好な

防曇回復性を有すると言える。接触角計 (協和界面科学株式会社製「CA-DT」) を用いて、30分間の照射の前及び後の、0.4 mg の水滴に対する接触角を測定し、紫外線照射により接触角がどれだけ低下したかを、(30分間の照射後の接触角) / (照射前の接触角) の値で定義する水滴接触角比を求め、下記 (表2) に従い評価を行った。この水滴接触角比が小さいほど、照射による防曇回復性に優れるといえる。

【0036】

【表2】

防曇回復性 評価	水滴接触角比 (照射30分間後の水滴接触角/照射前の水滴接触角)
◎	30%未満
○	30%以上50%未満
△	50%以上80%未満
×	80%以上

【0037】上記サンプルAの各種評価結果を (表3) 及び (表4) に示す。サンプルAは防曇維持性、防曇回復性に優れていることが分る。

【0038】

【表3】

	TiO <sub>2</sub> 膜厚 (nm)	オーバーコート SiO <sub>2</sub>	成膜加熱	トリオレイン残留率 (%)		各配向面での結晶子サイズ (nm)			
				11時間後	20時間後	(101)	(112)	(200)	(211)
実施例1	500	あり	350℃	52.1	8.7	20.51	39.54	14.94	35.12
実施例2	1000	あり	350℃	22.5	0	30.22	39.21	14.58	31.76
比較例1	500	なし	—	78.9	61.6	9.78	6.64	6.25	3.67
比較例2	200	なし	350℃	79.8	63.3	20.42	46.16	15.57	20.74
比較例3	50	なし	350℃	87.8	61.6	3.32	2.52	0.97	1.05
比較例4	1000	なし	—	75.3	55.3	12.05	10.56	10.32	8.42
比較例5	500	なし	350℃	48.2	1.5	実施例1と同じ			
比較例6	1000	なし	350℃	20.1	0	実施例2と同じ			
比較例7	500	あり	—	81.2	63.2	比較例1と同じ			

【0039】

【表4】

	凹凸の平均間隔	表面粗さ	防曇維持性	防曇回復性
	Sm (nm)	Ra (nm)	評価	評価
実施例1	63.5	7.7	◎	◎
実施例2	107.1	11.6	◎	◎
比較例1	85.2	5.8	×	×
比較例2	43.5	3.9	×	×
比較例3	12.8	2.2	×	×
比較例4	94.6	6	×	×
比較例5	63.6	7.6	×	◎
比較例6	106.9	11.6	×	◎
比較例7	85.2	5.4	◎	×

【0040】（実施例2）実施例1と同様にして、ガラス板／下地膜（SiO<sub>2</sub>）（50 nm）／酸化チタン層（TiO<sub>2</sub>）（1000 nm）／オーバーコート層（SiO<sub>2</sub>）（10 nm）を形成した。このようにして得られたサンプルをBとする。サンプルBの各種防曇性評価結果を（表3）及び（表4）に示した。

【0041】（比較例1）ガラス板／下地膜（SiO<sub>2</sub>）（50 nm）／酸化チタン層（TiO<sub>2</sub>）（500 nm）を形成した。酸化チタン層の成膜時に基板加熱を行わず、室温にて成膜した。このようにして得られたサンプルをCとする。サンプルCの各種防曇性評価結果を（表3）及び（表4）に示した。

【0042】（比較例2）ガラス板／下地膜（SiO<sub>2</sub>）（50 nm）／酸化チタン層（TiO<sub>2</sub>）（200 nm）を形成した。このようにして得られたサンプルをDとする。サンプルDの各種防曇性評価結果を（表3）及び（表4）に示した。

【0043】（比較例3）比較例2と同様にして、ガラス板／下地膜（SiO<sub>2</sub>）（50 nm）／酸化チタン層（TiO<sub>2</sub>）（50 nm）を形成した。このようにして得られたサンプルをEとする。サンプルEの各種防曇性評価結果を（表3）及び（表4）に示した。

【0044】（比較例4）ガラス板／下地膜（SiO<sub>2</sub>）（50 nm）／酸化チタン層（TiO<sub>2</sub>）（1000 nm）を形成した。酸化チタン層の成膜時に基板加熱を行わず、室温にて成膜した。このようにして得られたサン

ブルをFとする。サンプルFの各種防曇性評価結果を（表3）及び（表4）に示した。

【0045】（比較例5）オーバーコート層を形成しない点を除いて、実施例1と同様にして、ガラス板／下地膜（SiO<sub>2</sub>）（50 nm）／酸化チタン層（TiO<sub>2</sub>）（500 nm）を形成した。このようにして得られたサンプルをGとする。サンプルGの各種防曇性評価結果を（表3）及び（表4）に示した。

【0046】（比較例6）オーバーコート層を形成しない点を除いて、実施例2と同様にして、ガラス板／下地膜（SiO<sub>2</sub>）（50 nm）／酸化チタン層（TiO<sub>2</sub>）（1000 nm）を形成した。このようにして得られたサンプルをHとする。サンプルHの各種防曇性評価結果を（表3）及び（表4）に示した。

【0047】（比較例7）実施例1と同様にして、ガラス板／下地膜（SiO<sub>2</sub>）（50 nm）／酸化チタン層（TiO<sub>2</sub>）（500 nm）／オーバーコート層（SiO<sub>2</sub>）（10 nm）を形成した。酸化チタン層の成膜時に基板加熱を行わず、室温にて成膜した。このようにして得られたサンプルをJとする。サンプルJの各種防曇性評価結果を（表3）及び（表4）に示した。

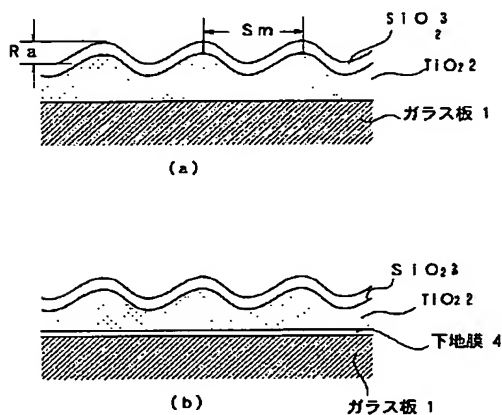
【0048】以上の図及び（表）から、光触媒の効果を十分に発揮するには、少なくとも結晶面（101）、（112）及び（211）が基材表面に対してほぼ平行に配向されていることが必要とされ、このためには、酸化チタン（TiO<sub>2</sub>）層の厚みは200 nm以上より好ましくは5

00 nm以上、基板の温度（成膜温度）は約230℃以上とすることが必要であることが分る。

【0049】

【発明の効果】以上に説明したように、請求項1に係る親水性光触媒部材は、基材表面に直接若しくはアルカリ遮断用の下地膜を介して光触媒としての酸化チタン層が形成され、この酸化チタン層の表面にオーバーコート層が形成された親水性光触媒部材であって、前記酸化チタン層はアナターゼ型の結晶構造を有し、結晶面(101)、(112)及び(211)が基材表面に対してほぼ平行に配向された構成とし、また、請求項2に係る親水性光触媒部材は、基材表面に直接若しくはアルカリ遮断用の下地膜を介して光触媒としての酸化チタン層が形成され、この酸化チタン層の表面にオーバーコート層が形成された親水性光触媒部材であって、前記酸化チタン層の厚みを200 nm以上とし、且つ酸化チタンの結晶子サイズを1

【図1】



0 nm以上50 nm以下としたので、親水作用のみならず、抗菌作用及び防汚作用等の光触媒作用が十分に発揮される。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)及び(b)はそれぞれ本発明に係る親水性光触媒部材の拡大断面図

【図2】酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)の結晶面を説明した図

【図3】酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)層の厚みと結晶面との関係を示すX線回折グラフ

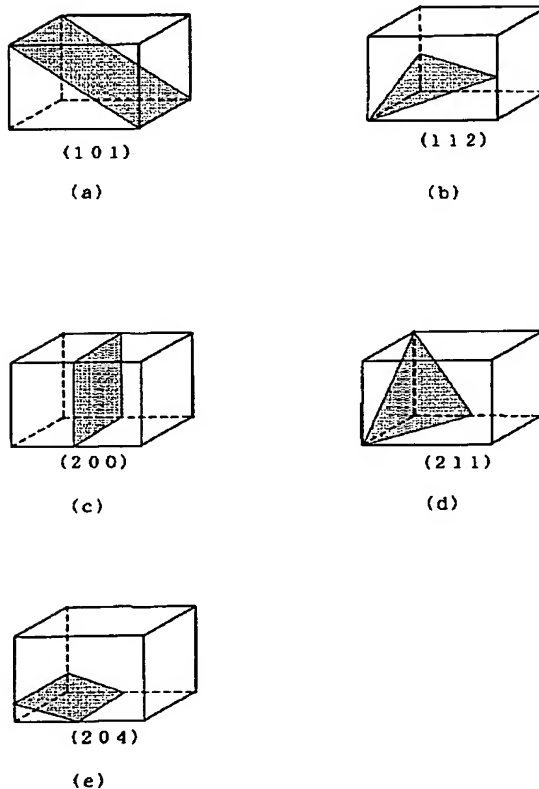
【図4】基板処理温度と結晶面との関係を示すX線回折グラフ

【図5】膜厚と成膜温度を変えて結晶面との関係を示すX線回折グラフ

【符号の説明】

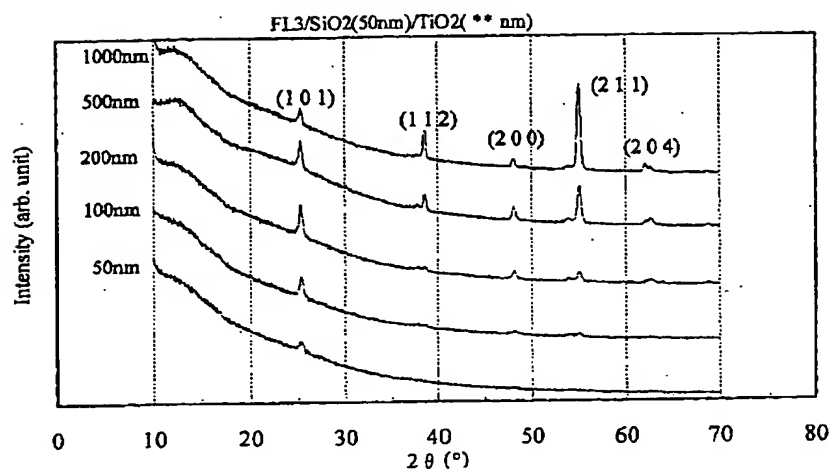
1…ガラス板、2…酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)層、3…酸化珪素(SiO<sub>2</sub>)膜、4…下地膜。

【図2】

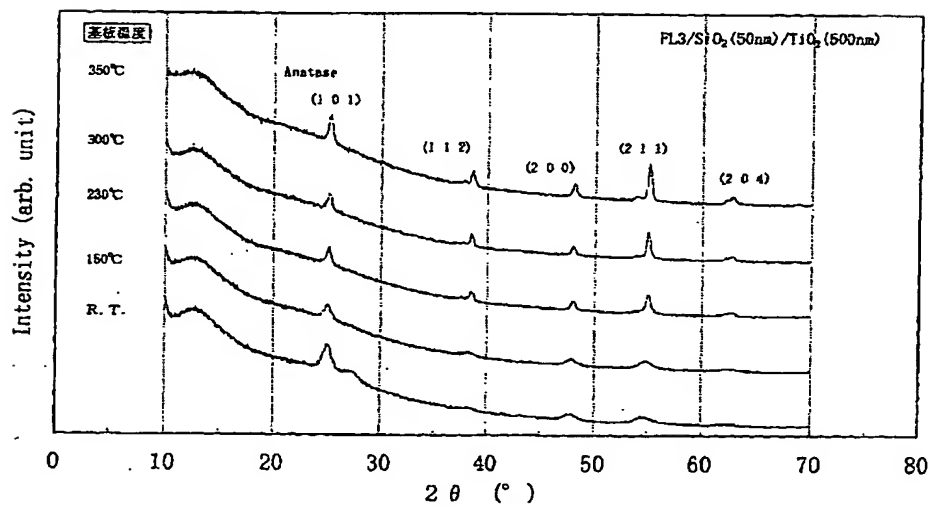




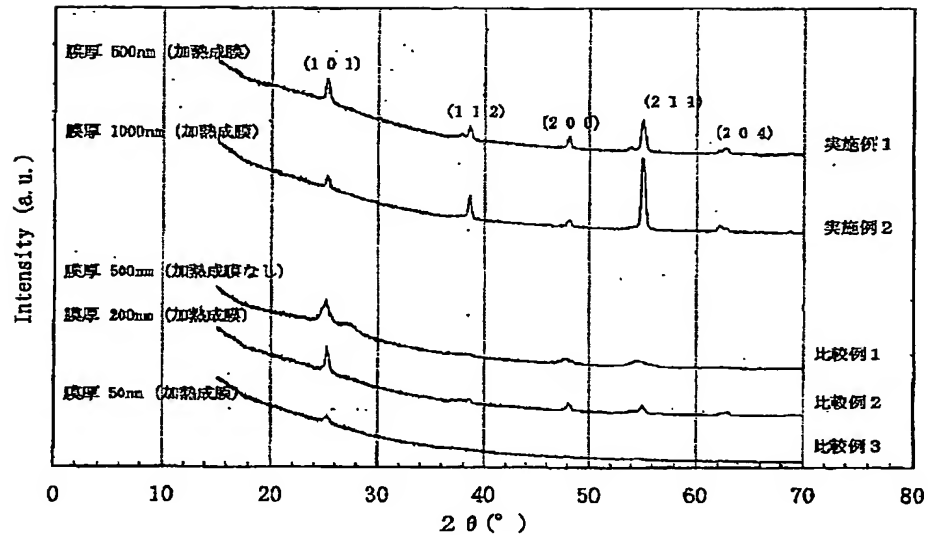
【図 3】



【図 4】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>  
C 0 9 K 3/00

識別記号

F I  
C 0 9 K 3/00

テーマコード(参考)

S

(72)発明者 荻野 悦男  
大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号  
日本板硝子株式会社内

(72)発明者 堂下 和宏  
大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号  
日本板硝子株式会社内